

Cu/MoOx/TiN ReRAM の初期スイッチ過程における導電フィラメント

Conductive Filament in the Early Switching Stage of Cu/MoOx/TiN ReRAM

北大院情報 〇有田正志, 大野裕輝, 工藤昌輝, 高橋庸夫

IST, Hokkaido Univ., 〇Masashi ARITA, Yuuki OHNO, Masaki KUDO, Yasuo TAKAHASHI

E-mail: arita@nano.ist.hokudai.ac.jp

【はじめに】抵抗変化メモリ (ReRAM) は電圧印加により大きな抵抗変化を示し, 高集積不揮発メモリの候補として研究されている. Cu を用いた固体電解質系の ReRAM はその 1 つである. 電気化学的議論により, 導電フィラメント (CF) が抵抗変化スイッチを担っているとされているが, そのメカニズムには未だ不明の点が多い. これまでに, TEM その場観察法を用いて, Set・Reset プロセスにおける Cu-base フィラメントの成長・消失を報告した^[1]. ここでは, 初期スイッチサイクルにおけるフィラメントの挙動について報告する.

【実験方法】試料は Pt_{100nm}/Cu_{30nm}/MoOx_{50nm}/TiN/Si であり, 反応性または通常の RF スパッタ法 (室温) により成膜した. カーボン粒子をマスク材とするイオンミリング法 (インシャドー法) により $\phi 100$ nm 程度のデバイス形状に加工し, TEM/STM ホルダーに設置した. 可動の PtIr プローブを Pt/Cu 上部電極 (TE) に接触させ, 接地した TiN/Si 下部電極 (BE) を介して ReRAM スwitch特性 (電流-電圧特性, I-V 特性) を調べると共に, 試料内部の微細構造変化の TEM 像を CCD カメラにより観察した.

【実験結果】デバイスの初期スitch段階における結果を Fig. 1 に示す. 抵抗は急峻な変化を伴うことなく低抵抗へと変化した. このとき TEM 像には BE 近傍に暗いコントラストの領域が現れ, 次第に広がっていった. 詳細な分析を行ってはいないが, Cu フィラメントを観察した過去の報告^[1]を考慮すると, この領域は多くの Cu を含むと考えられる. すなわち, 初期化の段階で BE 界面近傍に CF 材料である Cu が集まってくると言える. I-V スwitchサイクルを何度も繰り返すと, 抵抗変化は急峻になり, 析出物状の CF が明瞭に観察されるようになった (Fig. 2). 急峻な Set 時においても CF は明瞭な形状変化を示さず (Fig. 2d), その後の正電圧印加により多少の成長を示した (Figs. 2e-f). 負電圧印加の Reset の瞬間においても, CF 形状に大きな変化がなく (Fig. 2h), その後の通電により多少の縮小が認められた. 何度かスitchサイクルを繰り返すことにより, この CF サイズは増大した. ここで重要な点は, 低抵抗の状態においても TE と BE を結ぶフィラメント状の暗い像が観察されない事である. 言い換えると, この倍率の CCD-TEM 像では観察されない程細い CF (数 nm 以下), もしくは高 Cu イオン濃度の領域が存在し, ReRAM スwitchに寄与すると予想される. このことは, Set・Reset スwitchの瞬間に, 明瞭な像変化が認められない事からも予想される. その場 TEM 観察において, CF がはたしてスitch層内部 (MoOx 層) に形成されているのか, という事が懸念される. このことを調べるために, 高パワー投入の Set 動作を実施して, その破壊過程を観察した (Fig. 3). 図を見ると, CF が MoOx のサイド表面を破って, TEM 真空中に飛び出しているように見える. それと同時に Cu TE のコントラストが減少している. よって, Cu は MoOx のサイド表面を伝って移動するのではなく, MoOx 内部を移動していると考えられる. 今回の観察結果が MoOx に特有な現象なのか, それとも一般的事項なのかについては, 今後検討が必要である.

[1] Arita and Takahashi: 第61 回応物春季講演会, 18p-E1-2 (March, 2014)

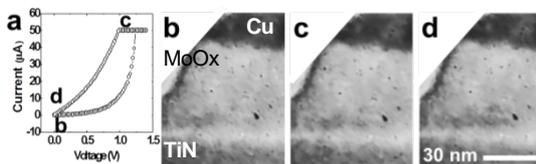


Fig. 1 (a) Set curve and (b-d) *in-situ* TEM images almost in the initial state (4th cycle).

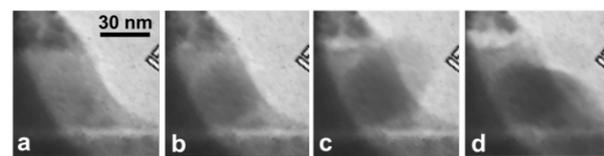


Fig. 3 (a-d) Device destruction with high power injection. The filament sprung out from the MoOx layer into the vacuum.

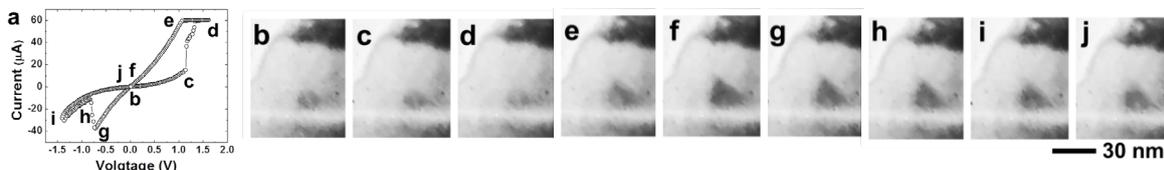


Fig. 2 (a) IV curve and (b-j) TEM images; 2nd cycle after Fig. 1. While filament growth and shrinkage is seen, no drastic change occurred at the moment of set and reset switching.